



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

: Confirmation No. 1913

Yoshitsugu HAMA et al.

: Docket No. 2001_1299A

Serial No. 09/955,969

: Group Art Unit 1732

Filed September 20, 2001

SEMPERMEABLE MEMBRANE SUPPORT
AND PROCESS OF PREPARATION THEREOF

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2000-289409, filed September 22, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yoshitsugu HAMA et al.

By

Michael R. Davis

Registration No. 25,134
Attorney for Applicants

MRD/aeh
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
March 18, 2002

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975

RECEIVED
MAR 19 2002
JC 1700

RECEIVED
MAR 21 2002
TC 1700



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 9月22日

出願番号

Application Number:

特願2000-289409

[ST.10/C]:

[JP2000-289409]

出願人

Applicant(s):

阿波製紙株式会社
日東电工株式会社

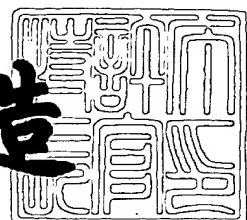
RECEIVED
MAR 19 2002
TC 1700

RECEIVED
MAR 21 2002
TC 1700

2002年 1月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3001791

【書類名】 特許願

【整理番号】 P7321

【提出日】 平成12年 9月22日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B01D 69/10

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県鳴門市大麻町大谷字道ノ上52-2-1

【氏名】 濱 義紹

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県徳島市南庄町四丁目5-1

【氏名】 日下 善文

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県板野郡土成町吉田字毘沙門の一8番地の1

【氏名】 大久保 彰洋

【特許出願人】

【識別番号】 000116404

【氏名又は名称】 阿波製紙株式会社

【代表者】 三木 康弘

【代理人】

【識別番号】 100074354

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊栖 康弘

【電話番号】 088-664-2277

【選任した代理人】

【識別番号】 100104949

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊栖 康司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015141

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723683

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半透膜支持体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 合成樹脂細纖維からなる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1にあることを特徴とする半透膜支持体。

【請求項 2】 上記主体纖維が平均単纖維纖度が0.6~8.9デシテックスのポリエステル纖維からなる請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項 3】 上記バインダー纖維が、0.6~8.9デシテックスのポリエステル纖維からなる請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項 4】 抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布の通気度が0.5から7.0cc/cm²/秒である請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項 5】 抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布の平均ポアサイズが5~15μmの範囲にある請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項 6】 抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1にあり、半透膜形成時の幅方向湾曲防止性能として有効である請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項 7】 抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が1.5:1~1:1にある請求項6記載の半透膜支持体

【請求項 8】 中心線平均粗さにおいて支持体表裏面の表面粗さが裏面粗さに対し、15%以上大きい半透膜アンカー効果を有する請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項 9】 平均単纖維纖度が0.6~8.9デシテックスのポリエステル纖維からなる主体纖維と平均単纖維纖度が0.6~8.9デシテックスのポリエステル纖維からなるバインダー纖維とを混合比20対80~70対30の割合で分散混合する工程と、

上記分散混合液を抄紙するにあたり、上記分散混合液の水流速度と抄紙速度を最終支持体の抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1になるように調整しつつ抄紙する工程と、

抄紙された原紙を乾燥後支持体表裏面の表面粗さが裏面粗さに対し15%以上大きくなるように加熱加圧処理する工程とを備える半透膜支持体の製造方法。

【請求項10】 抄紙を傾斜金網を用いて行う請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 平均単纖維纖度が0.6~8.9デシテックスの合成樹脂細纖維から選ばれる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1にある半透膜支持体の少なくとも一面に半透膜液を塗布し、その支持体を幅方向に湾曲させずロール搬送して、凝固洗浄槽で処理することを特徴とする半透膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半透膜用支持体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半透膜用支持体として従来、高密度の不織布と低密度の不織布とを積層した二重構造の支持体が提案されている（特開昭60-238103号公報、特開平5-35009号公報）。他方、製造方法を簡略化し、製造コストを低減するために1層構造の支持体の提案もある（特開平10-225630号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、1層構造では二重構造と同様の作用効果を期待することは難しく、他方、二重構造を含む多層構造の支持体の製造はコスト高である。そのため、1層構造で表裏面の表面粗さに一定の差を設けて所定の濾過抵抗を確保しようとする製造方法がコスト上望まれるが、その1面に半透膜液を塗布した際に支持体が幅方向に湾曲し、その後ロール搬送により凝固・洗浄槽で処理する際に支障となり、結果として不均一な半透膜が製造される原因となる。

【0004】

本発明者らはかかる原因が抄紙条件設定で軽減されることに着目し、銳意研究

の結果、その主たる原因が支持体の抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1以上に掛け離れることに起因し、支持体に半透膜液を塗布した際に、幅方向に湾曲し、その後ロール搬送により凝固・洗浄槽で処理する際に支障となることを見出した。かかる引張強度比が大きいことによる半透膜液を塗布した際の支持体の幅方向の湾曲は坪量を増加させることである程度抑制できるが、坪量を増加させるとコストが高くなるし、また厚みが厚くなることによって一定容積内の膜面積が低減してしまうという問題を招来する。

したがって、本発明の目的は原紙から半透膜を製造する際に支障のない支持体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、合成樹脂細纖維から選ばれる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1～1:1にあることを特徴とする半透膜支持体を提供することにあり、半透膜形成時の幅方向湾曲防止性能を有する。

本発明によれば、平均単纖維纖度が0.6～8.9デシテックスのポリエスチル纖維からなる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、通気度0.5から7.0cc/cm²/秒でかつ平均ポアサイズ5～15μmの範囲にある半透膜用の支持体としての物性を実現しても抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1以下に設定できることにより、半透膜形成におけるロール搬送時の幅方向湾曲が許容できる範囲に制限できる結果、品質精度を向上させることができる。抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が1.5:1以下にある場合はより好ましい。

半透膜支持体の通気度が0.5cc/cm²/秒以下である場合、また平均ポアサイズが5μm以下である場合は、半透膜液の半透膜支持体への浸透が妨げられて、投錨効果による半透膜と半透膜支持体との接着強度を低下させるという問題が生じやすい。逆に半透膜支持体の通気度が7.0cc/cm²/秒以上である場合、また平均ポアサイズが15μm以上である場合は、半透膜液の半透膜支持体への浸透が多すぎて、部分的に半透膜液が裏抜けするという問題が生じやす

くなる。

【0006】

上記支持体は、平均単纖維纖度が0.6～8.9デシテックスのポリエスチル纖維からなる主体纖維と平均単纖維纖度が0.6～8.9デシテックスのポリエスチル纖維からなるバインダー纖維とを混合比20対80～70対30の割合で分散混合する工程と、

上記分散混合液を傾斜金網上で抄紙するにあたり、上記分散混合液の水流速度と傾斜金網の抄紙速度を最終支持体の抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2：1～1：1になるように調整しつつ抄紙する工程と、

抄紙された原紙を乾燥後支持体表裏面の表面粗さが裏面粗さに対し15%以上大きくなるように加熱加圧処理する工程とを備える半透膜支持体の製造方法により製造するのが好ましい。

【0007】

上記支持体を使用すれば、すなわち、平均単纖維纖度が0.6～8.9デシテックスの合成樹脂細纖維から選ばれる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2：1～1：1にある半透膜支持体を使用すれば、その少なくとも一面に半透膜液を塗布しても、その支持体を幅方向に湾曲させずロール搬送して、支障なく凝固洗浄槽で処理することができ、品質精度に優れる半透膜を製造することができる。好ましくは支持体は通気度0.5から7.0cc/cm²/秒でかつ平均ポアサイズ5～15μmの範囲にある物性を備えるのがよい。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を示す図1に基づき詳細に説明する。

本発明の支持体製造工程は抄紙工程(A)と加工工程(B)とからなり、逆浸透膜等の半透膜を製造するにあたっては、上記支持体を用いて半透膜を製造する製膜工程(C)とかかる半透膜上にスキン層を形成し、最終RO膜とする仕上げ工程(D)とからなる。

【0009】

本発明で用いる不織布における基本骨格を形成する主体纖維：

合成樹脂細纖維からなる主体纖維としては、ポリエステル纖維が好ましく用いられ、その平均単纖維纖度は、好ましくは0.6～8.9デシテックス、より好ましくは0.6～6.7デシテックスのものが用いられる。平均単纖維纖度が0.6デシテックス以下であると、半透膜支持体の通気度が $0.5\text{ c c}/\text{c m}^2/\text{秒}$ 以下になりやすく、また平均ポアサイズが $5\mu\text{m}$ 以下になりななくなる。逆に、平均単纖維纖度が8.9デシテックス以上であると、半透膜支持体の通気度が $7.00\text{ c c}/\text{c m}^2/\text{秒}$ 以上になりやすく、また平均ポアサイズが $15\mu\text{m}$ 以上になりやすくなる。

【0010】

本発明で用いるバインダー纖維：

半透膜支持体用の不織布は、好ましくは、主体纖維とバインダー纖維を混合して製造される。不織布は、バインダー纖維を混合しないで製造することもできる。ただ、バインダー纖維を混合してなる不織布は、熱圧加工するとバインダー纖維が纖維の交点を溶着することで強度が向上し、表面も平滑になることより、半透膜支持体用としてより好ましくなる。バインダー纖維としては、ポリエステル纖維、ポリオレфин纖維、ナイロン纖維、アラミド纖維、ポリフェニレンサルファイド纖維等の熱可塑性纖維を使用することができる。その中でも、ポリエスチル系バインダー纖維を使用するのが、機械的強度、熱加工適性、コスト等の総合的な見地から最適である。

ポリエスチル系バインダー纖維としては、低融点ポリエスチル纖維あるいは未延伸ポリエスチル纖維等を使用することができる。ポリエスチル系バインダー纖維の融点又はガラス転移点は、主体纖維のそれよりも低温で、 $120\sim260^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。

バインダー纖維の混合量は、主体纖維の結合度を考慮して決められるのがよい。好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは30～70重量%とするのがよい。バインダー纖維の混合量が少なすぎる場合には、強度が弱く、表面も平滑になりにくくなる。また、バインダー纖維の混合量が多すぎる場合には、コストも高くなり、目標とする通気度が得られにくくなる。

【0011】

分散混合工程：

不織布は、前述した混合量で乾式、湿式等の各種製法で製造される。しかし、全体的に均一な不織布が得られることより、湿式法が好ましく用いられる。湿式法では、まず主体纖維とバインダー纖維を均一に水中に分散させ、その後スクリーン（異物、塊等除去）等の工程を通り、最終の纖維濃度を0.01～0.50重量%濃度に調整され、抄造される。

また、より均一な不織布を得るために、工程中で分散助剤、消泡剤、親水剤、帶電防止剤等の薬品を添加する場合もある。

【0012】

湿式で製造される不織布は、抄紙機で1枚のシートとして製造する。ただし、湿式で複数枚のシートを製造して、これを積層することもできる。複数枚のシートを積層して湿式で製造される不織布は、より均一にできる特長がある。

【0013】

抄紙工程：

本発明の支持体は、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2：1～1：1の範囲である

るので、抄紙工程でそうなるように調整しなければならない。引張強度比を上記のように調整するには、傾斜金網上で抄紙するのが適している。

原料分散混合液の濃度、水流速度、傾斜金網のワイヤーの速度、傾斜の角度等を調整することにより、引張強度比を上記のように調整することが出来る。

【0014】

加熱加圧処理工程：

上記により得られる不織布を加熱加圧処理して、半透膜支持体となる。加熱加圧処理工程を下記に説明するが、本発明は下記のものに特定しない。

不織布は2本のロールに挟んで移送され、連続的に加熱加圧される。2本のロールは、一方あるいは両方を熱ロールとして、熱ロールの表面温度と、ロールの挾着力と、不織布の移送速度、すなわち、押圧時間を調節して加熱加圧する程度を制御する。熱ロールの表面温度は、好ましくは150～260℃、より好まし

くは200~240℃、ロールの挾着力は、好ましくは20~180kg/cm、より好ましくは40~150kg/cm、不織布の移送速度は、好ましくは10~100m/min、より好ましくは20~60m/minで加熱加圧される。また、移送される不織布は、一層であっても、一種類複数層であっても、數種類複数層であっても構わない。また、一度加熱加圧加工したものと加工前の不織布を重ねて加熱加圧加工して貼り合わせてもよい。

要求される半透膜支持体の仕様により、熱ロールの表面温度とロールの挾着力と不織布の移送速度を調整する。半透膜支持体の表裏面の中心線平均粗さを15%以上大きくするには、表裏面の加工条件を変える必要がある。熱ロールの表面温度とロールの挾着力が高く、不織布の移送温度が遅い場合には、熱の入りが強くなり、逆に熱ロールの表面温度とロールの挾着力が低く、不織布の移送速度が速い場合には、熱の入りが弱くなる。

上記の条件を上手く調整することと、抄紙工程で使用する原料纖維の太さ、配合率を調整することで、表裏面の中心線平均粗さが15%以上大きい半透膜支持体を得ることができる。

【0015】

半透膜液を塗布する工程：

本発明の半透膜支持体の一面に半透膜液を塗布する工程の一例を説明する。

図1製膜工程(C)のように、支持体をドラムに沿って回転させながら、上面に半透膜液を膜状に付着させる。半透膜液はドラムの上方に配設されたホッパーに充填している。ホッパーは支持体との境界から半透膜液が漏れないように、下端を支持体の表面に接近させている。

支持体に塗布した半透膜液を硬化させるために、ドラムに沿って支持体を凝固槽に導入する。凝固槽に導入された支持体は、ドラムから離れて、凝固槽に浸漬される。

半透膜液には、例えばポリスルfonylを約16.5重量%の濃度で、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解したものが使用できる。この半透膜液は水に接触すると、ポリスルfonylがゲル化して固まる性質を持つため、水を入れた凝固槽に浸漬してゲル化させる。その後、凝固槽を通過した支持体は洗浄槽に

浸漬し、残留しているDMFを洗浄しながら凝固させる。以上のようにして、支持体の表面に20~100μmのポリスルファン層を設ける。

この工程の際に、支持体の抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が大きければ、半透膜形成時に幅方向に湾曲しやすく、上手くロール搬送出来なくなる。本発明の支持体のように、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1の範囲であれば、幅方向の湾曲をロール搬送に支障をきたさない許容範囲に押さえることが出来る。

その後、半透膜の表面に活性層（スキン層）をコーティングする。活性層には用途に応じて、酢酸セルロース等のセルロース系、ポリアミド系、ポリイミド系等が使用される。活性層は、半透膜よりも薄く付着される。

一般的に、活性層をコーティングする前の段階の半透膜が精密濾過膜、限外濾過膜と言われ、活性層をコーティングした段階の半透膜がナノ濾過膜、逆浸透膜と言われる。

用途としては、造水、酪農、食品、医薬、化学、原子力工業、染色加工業等、多分野に多種用途があり、各々の半透膜の支持体として使用することができる。

【0016】

以下に実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例の物性は次のようにして求めた。また、以下の例において、%は特に断らない限り、重量%を意味する。

《坪量》JIS P 8124に準拠して測定した。

《厚さ》JIS P 8118に準拠して測定した。

《引張強度比》JIS P 8113に準拠して引張強度を測定し、引張強度の縦方向（抄紙流れ方向）と横方向（抄紙幅方向）を求めて、縦方向／横方向により算出した。

《通気度》JIS L 1096に準拠して、フラジール形試験機を用いて、通気度

を測定した。

《表面粗さ》JIS B 0601に準拠して測定した。

《ポアサイズ》バブルポイント法 (ASTM F316-86, JIS K3

832)に準拠して測定した。支持体におけるポアサイズ(平均孔径)の大小は、通気度が同水準のときに、細かい孔の数が多いか否かの指標となる。

【0017】

[実施例1]

平均単纖維纖度が1.7デシテックスと3.3デシテックスで、纖維長が5mの延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)纖維60%、1.2デシテックスで5mmの未延伸PET纖維40%を、チェスト内で水中に充分分散させて、纖維濃度0.05%の水性スラリーを調整し、これを傾斜金網抄紙機に送り、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比を調整しながら纖維が立体的に集合してなる不織布を抄造した(坪量68g/m²)。

得られた不織布を、加熱金属ロールと弾性ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、温度225℃、圧力60kg/cm、スピード25m/minの条件で、両面加工した。

得られた支持体の物性は、表1に示す。

【0018】

[比較例1]

実施例1と同配合で同様に水性スラリーを調整し、これを円網抄紙機で抄造した(坪量68g/m²)。

カレンダー加工も実施例1と同条件で行った。

【0019】

[実施例2]

実施例1と同配合、同条件で、纖維が立体的に集合してなる不織布A(坪量34g/m²)を抄造した。

次に3.3デシテックスで5mmの延伸PET纖維60%、1.2デシテックスで5mmの未延伸PET纖維40%を実施例1と同条件で、纖維が立体的に集合してなる不織布B(坪量34g/m²)を抄造した。

纖維が立体的に集合してなる不織布Aを、実施例1と同様のカレンダー装置を用いて、温度220℃、圧力100kg/cm、スピード50m/minの条件で、加工した。

次に纖維が立体的に集合してなる不織布Bと、上記の加工した纖維が立体的に集合してなる不織布Aとを重ね合わせて、温度230℃、圧力130kg/cm、スピード40m/minの条件で、加工した。

【0020】

[比較例2]

実施例2と同配合で同様に水性スラリーを調整し、これを円網抄紙機で纖維が立体的に集合してなる不織布A'（坪量34g/m²）と纖維が立体的に集合してなる不織布B'（坪量34g/m²）を抄造した。

カレンダー加工も実施例2と同条件で行った。

【0021】

[比較例3]

実施例2と同配合で同様に水性スラリーを調整し、これを円網抄紙機で纖維が立体的に集合してなる不織布A''（坪量42g/m²）と纖維が立体的に集合してなる不織布B''（坪量42g/m²）を抄造した。

カレンダー加工も実施例2と同条件で行った。

【0022】

【表1】

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	比較例3
坪量(g/m ²)	70	70	70	71	86
厚さ(μm)	96	94	90	87	99
引張強度比 縦/横	1.3	4.2	1.9	4.4	4.3
通気度 (cc/cm ² /秒)	3.4	3.1	2.5	5.0	0.7
表面粗さの差 (%)	33.4	28.6	19.0	14.7	18.8
ポアサイズ 平均値(μ)	10.1	10.3	11.7	12.1	6.6

【0023】

実施例1，2、比較例1～3で得られた支持体を、製膜工程で半透膜液を塗布すると、実施例1，2、は、幅方向の湾曲も少なく、形成された膜も均一で、膜特性も良好なものであった。

比較例1，2は、幅方向の湾曲が大きく、工程を上手く通らずにシワが発生した。

比較例3は、実施例1，2と同様に幅方向の湾曲も少なく、形成された膜も均一で、膜特性も良好なものであった。この理由として比較例3は、引張強度比は大きいが、坪量が重く支持体のこわさ（剛度）が強いために、湾曲が少なかったからである。

【0024】

本発明品の特徴である、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が小さいもの実施例1（図2の（1）参照）と、従来の引張強度比が大きいもの比較例2（図2の（2）参照）との、電子顕微鏡による比較写真を図2に示す。

これを見ると、明らかに纖維の配向が異なっているのがわかる。上の写真の様に、纖維の配向が縦方向に強く並んでいると、引張強度比が大きく、半透膜液を塗布した際の幅方向の湾曲が大きくなる。逆に下の写真のように、纖維の配向がある程度ばらけた状態であると、引張強度比が小さく、半透膜液を塗布した際の幅方向の湾曲も小さくなる。なお、バインダー纖維は主体纖維間に介在し、熱変形してそれらを結合している。

【0025】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明の半透膜支持体およびその製造方法は、原紙から半透膜を製造する際の支障を解消して、1層構造で二層構造と同様の作用効果を実現しながら低コストで利用できる半透膜支持体を実現する。従来、1層構造で表裏面の表面粗さに一定の差を設けて所定の濾過抵抗を確保しようとしても、支持体の1面に半透膜液を塗布した際に支持体が幅方向に湾曲するため、その後ロール搬送により凝固・洗浄槽で処理する際に支障となり、結果として不均一な半透膜が製造される原因となっていた。本発明では、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比を2：1～1：1にある半透膜支持体を使用することで、上記問題を解決し

た。この構成の半透膜支持体は、半透膜形成時の幅方向湾曲防止性能を有しており、その少なくとも一面に半透膜液を塗布しても、その支持体を幅方向に湾曲させずロール搬送して、支障なく凝固洗浄槽で処理することができ、品質精度に優れる半透膜を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法に基づく工程図を示す。

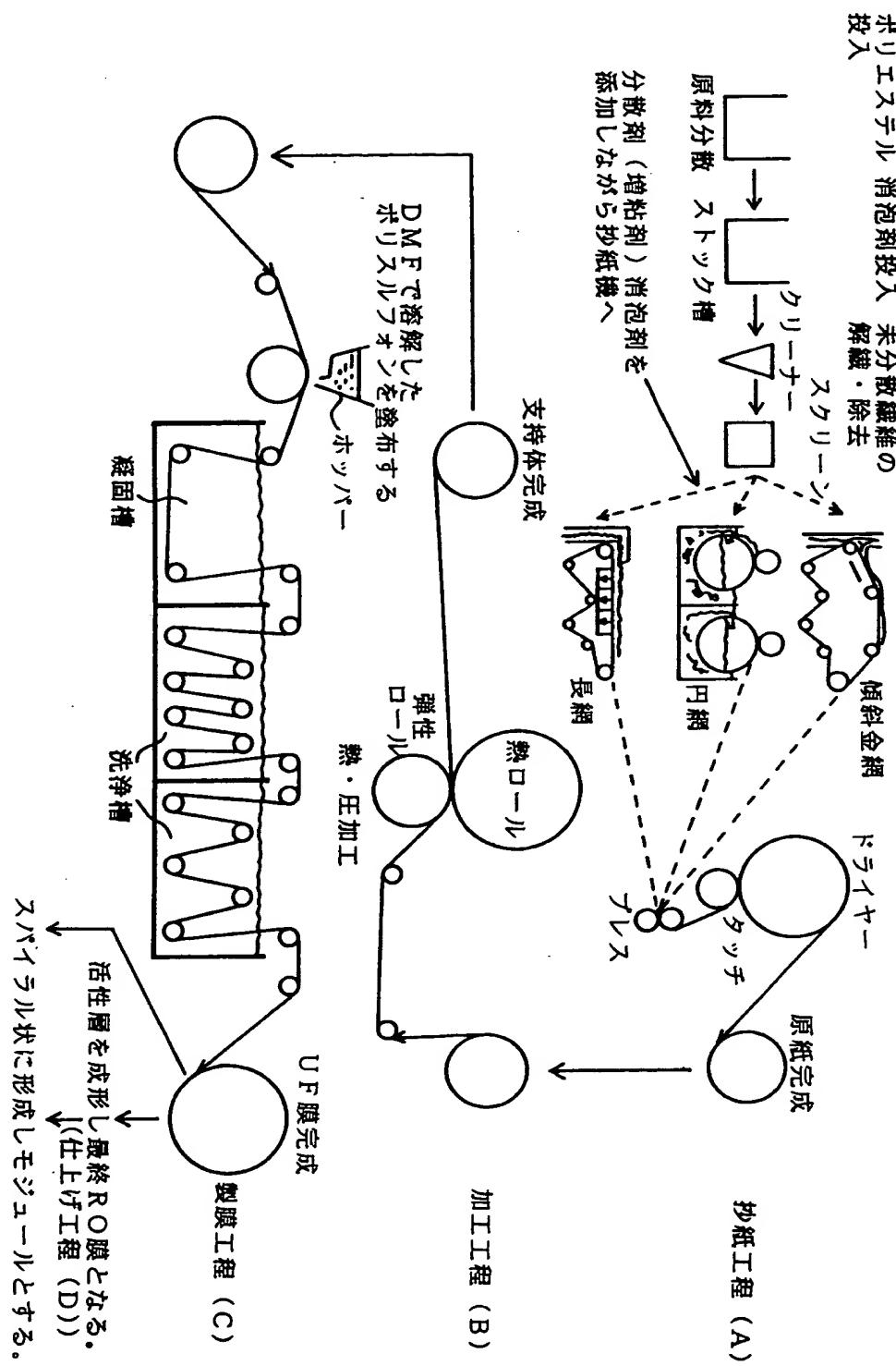
【図2】 本発明方法と従来方法によって製造される支持体の顕微鏡写真（200倍）を示す。

【符号の説明】

- (A) …抄紙工程
- (B) …加工工程
- (C) …製膜工程
- (D) …仕上げ工程

【書類名】 図面

【図1】



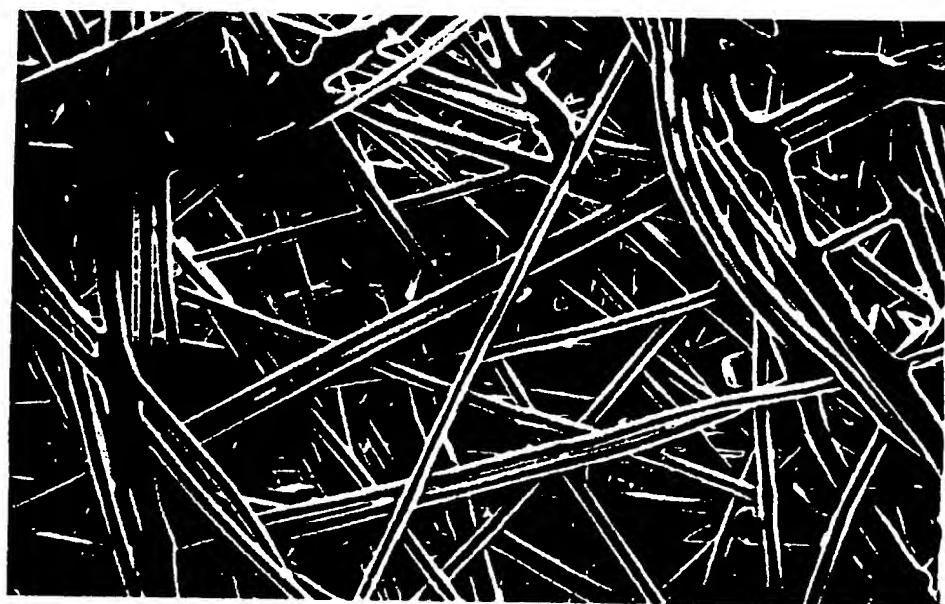
特2000-289409

【図2】

(2)



(1)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 原紙から半透膜を製造する際に支障のない支持体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 半透膜支持体は、合成樹脂細纖維から選ばれる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が $2:1 \sim 1:1$ にあることを特徴とする。この半透膜支持体は、半透膜形成時の幅方向湾曲防止性能を有する。

【選択図】 図1

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 P7321
【提出日】 平成13年 7月23日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2000-289409
【承継人】
【識別番号】 000003964
【氏名又は名称】 日東電工株式会社
【代表者】 竹本 正道
【承継人代理人】
【識別番号】 100074354
【弁理士】
【氏名又は名称】 豊栖 康弘
【電話番号】 0886-64-2277
【承継人代理人】
【識別番号】 100104949
【弁理士】
【氏名又は名称】 豊栖 康司
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 015141
【納付金額】 4,200円
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-289409
受付番号	50101070152
書類名	出願人名義変更届
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成13年 8月30日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	000003964
【住所又は居所】	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
【氏名又は名称】	日東電工株式会社
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100074354
【住所又は居所】	徳島県徳島市金沢1丁目5番9号
【氏名又は名称】	豊栖 康弘
【承継人代理人】	
【識別番号】	100104949
【住所又は居所】	徳島県徳島市金沢1丁目5番9号 豊栖特許事務所
【氏名又は名称】	豊栖 康司

次頁無

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 P7321
【提出日】 平成13年 8月 7日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2000-289409
【補正をする者】
 【識別番号】 000116404
 【氏名又は名称】 阿波製紙株式会社
【補正をする者】
 【識別番号】 000003964
 【氏名又は名称】 日東電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100074354
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 豊栖 康弘
 【電話番号】 088-664-2277
【手続補正 1】
 【補正対象書類名】 明細書
 【補正対象項目名】 全文
 【補正方法】 変更
 【補正の内容】 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半透膜支持体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂細纖維からなる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1にあることを特徴とする半透膜支持体。

【請求項2】 上記主体纖維が平均単纖維纖度が0.6~8.9デシテックスのポリエステル纖維からなる請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項3】 上記バインダー纖維が、0.6~8.9デシテックスのポリエステル纖維からなる請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項4】 抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布の通気度が0.5から $7.0\text{ ccc/cm}^2/\text{秒}$ である請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項5】 抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布の平均ポアサイズが $5\sim15\mu\text{m}$ の範囲にある請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項6】 抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1にあり、半透膜形成時の幅方向湾曲防止性能として有効である請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項7】 抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が1.5:1~1:1にある請求項6記載の半透膜支持体

【請求項8】 中心線平均粗さにおいて支持体表裏面の表面粗さが裏面粗さに対し、15%以上大きい半透膜アンカー効果を有する請求項1記載の半透膜支持体。

【請求項9】 平均単纖維纖度が0.6~8.9デシテックスのポリエステル纖維からなる主体纖維と平均単纖維纖度が0.6~8.9デシテックスのポリエステル纖維からなるバインダー纖維とを混合比20対80~70対30の割合で分散混合する工程と、

上記分散混合液を抄紙するにあたり、上記分散混合液の水流速度と抄紙速度を最終支持体の抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1になるように調整しつつ抄紙する工程と、

抄紙された原紙を乾燥後支持体表裏面の表面粗さが裏面粗さに対し15%以上大きくなるように加熱加圧処理する工程とを備える半透膜支持体の製造方法。

【請求項10】 抄紙を傾斜金網を用いて行う請求項9記載の半透膜支持体の製造方法。

【請求項11】 平均単纖維纖度が0.6~8.9デシテックスの合成樹脂細纖維から選ばれる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1にある半透膜支持体の少なくとも一面に半透膜液を塗布し、その支持体を幅方向に湾曲させずロール搬送して、凝固洗浄槽で処理することを特徴とする半透膜支持体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半透膜用支持体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半透膜用支持体として従来、高密度の不織布と低密度の不織布とを積層した二重構造の支持体が提案されている（特開昭60-238103号公報、特公平5-35009号公報）。他方、製造方法を簡略化し、製造コストを低減するために1層構造の支持体の提案もある（特開平10-225630号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、1層構造では二重構造と同様の作用効果を期待することは難しく、他方、二重構造を含む多層構造の支持体の製造はコスト高である。そのため、1層構造で表裏面の表面粗さに一定の差を設けて所定の濾過抵抗を確保しようとする製造方法がコスト上望まれるが、その1面に半透膜液を塗布した際に支持体が幅方向に湾曲し、その後ロール搬送により凝固・洗浄槽で処理する際に支障となり、結果として不均一な半透膜が製造される原因となる。

【0004】

本発明者らはかかる原因が抄紙条件設定で軽減されることに着目し、銳意研究の結果、その主たる原因が支持体の抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1以上に掛け離れることに起因し、支持体に半透膜液を塗布した際に、幅方向に湾曲し、その後ロール搬送により凝固・洗浄槽で処理する際に支障となることを見出した。かかる引張強度比が大きいことによる半透膜液を塗布した際の支持体の幅方向の湾曲は坪量を増加させることである程度抑制できるが、坪量を増加させるとコストが高くなるし、また厚みが厚くなることによって一定容積内の膜面積が低減してしまうという問題を招来する。

したがって、本発明の目的は原紙から半透膜を製造する際に支障のない支持体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、合成樹脂細纖維から選ばれる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1～1:1にあることを特徴とする半透膜支持体を提供することにあり、半透膜形成時の幅方向湾曲防止性能を有する。

本発明によれば、平均単纖維纖度が0.6～8.9デシテックスのポリエスチル纖維からなる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、通気度0.5から $7.0\text{ c c / cm}^2/\text{秒}$ でかつ平均ポアサイズ5～15μmの範囲にある半透膜用の支持体としての物性を実現しても抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1以下に設定できることにより、半透膜形成におけるロール搬送時の幅方向湾曲が許容できる範囲に制限できる結果、品質精度を向上させることができる。抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が1.5:1以下にある場合はより好ましい。

半透膜支持体の通気度が $0.5\text{ c c / cm}^2/\text{秒}$ 以下である場合、また平均ポアサイズが5μm以下である場合は、半透膜液の半透膜支持体への浸透が妨げられて、投錨効果による半透膜と半透膜支持体との接着強度を低下させるという問題が生じやすい。逆に半透膜支持体の通気度が $7.0\text{ c c / cm}^2/\text{秒}$ 以上である場合、また平均ポアサイズが15μm以上である場合は、半透膜液の半透膜支

持体への浸透が多すぎて、部分的に半透膜液が裏抜けするという問題が生じやすくなる。

【0006】

上記支持体は、平均単纖維纖度が0.6～8.9デシテックスのポリエステル纖維からなる主体纖維と平均単纖維纖度が0.6～8.9デシテックスのポリエステル纖維からなるバインダー纖維とを混合比20対80～70対30の割合で分散混合する工程と、

上記分散混合液を傾斜金網上で抄紙するにあたり、上記分散混合液の水流速度と傾斜金網の抄紙速度を最終支持体の抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2：1～1：1になるように調整しつつ抄紙する工程と、

抄紙された原紙を乾燥後支持体表裏面の表面粗さが裏面粗さに対し15%以上大きくなるように加熱加圧処理する工程とを備える半透膜支持体の製造方法により製造するのが好ましい。

【0007】

上記支持体を使用すれば、すなわち、平均単纖維纖度が0.6～8.9デシテックスの合成樹脂細纖維から選ばれる主体纖維とバインダー纖維とからなり、抄紙後加熱加圧処理して製造される不織布であって、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2：1～1：1にある半透膜支持体を使用すれば、その少なくとも一面に半透膜液を塗布しても、その支持体を幅方向に湾曲させずロール搬送して、支障なく凝固洗浄槽で処理することができ、品質精度に優れる半透膜を製造することができる。好ましくは支持体は通気度0.5から7.0cc/cm²/秒でかつ平均ポアサイズ5～15μmの範囲にある物性を備えるのがよい。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を示す図1に基づき詳細に説明する。

本発明の支持体製造工程は抄紙工程(A)と加工工程(B)とからなり、逆浸透膜等の半透膜を製造するにあたっては、上記支持体を用いて半透膜を製造する製膜工程(C)とかかる半透膜上にスキン層を形成し、最終RO膜とする仕上げ工程(D)とからなる。

【0009】

本発明で用いる不織布における基本骨格を形成する主体纖維：

合成樹脂細纖維からなる主体纖維としては、ポリエステル纖維が好ましく用いられ、その平均単纖維纖度は、好ましくは0.6～8.9デシテックス、より好ましくは0.6～6.7デシテックスのものが用いられる。平均単纖維纖度が0.6デシテックス以下であると、半透膜支持体の通気度が $0.5\text{ ccc/cm}^2/\text{秒}$ 以下になりやすく、また平均ポアサイズが $5\mu\text{m}$ 以下になりやすくなる。逆に、平均単纖維纖度が8.9デシテックス以上であると、半透膜支持体の通気度が $7.00\text{ ccc/cm}^2/\text{秒}$ 以上になりやすく、また平均ポアサイズが $15\mu\text{m}$ 以上になりやすくなる。

【0010】

本発明で用いるバインダー纖維：

半透膜支持体用の不織布は、好ましくは、主体纖維とバインダー纖維を混合して製造される。不織布は、バインダー纖維を混合しないで製造することもできる。ただ、バインダー纖維を混合してなる不織布は、熱圧加工するとバインダー纖維が纖維の交点を溶着することで強度が向上し、表面も平滑になることより、半透膜支持体用としてより好ましくなる。バインダー纖維としては、ポリエステル纖維、ポリオレフィン纖維、ナイロン纖維、アラミド纖維、ポリフェニレンサルファイド纖維等の熱可塑性纖維を使用することができる。その中でも、ポリエスチル系バインダー纖維を使用するのが、機械的強度、熱加工適性、コスト等の総合的な見地から最適である。

ポリエスチル系バインダー纖維としては、低融点ポリエスチル纖維あるいは未延伸ポリエスチル纖維等を使用することができる。ポリエスチル系バインダー纖維の融点又はガラス転移点は、主体纖維のそれよりも低温で、 $120\sim260^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。

バインダー纖維の混合量は、主体纖維の結合度を考慮して決められるのがよい。好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは30～70重量%とするのがよい。バインダー纖維の混合量が少なすぎる場合には、強度が弱く、表面も平滑になりにくくなる。また、バインダー纖維の混合量が多すぎる場合には、コスト

も高くなり、目標とする通気度が得られにくくなる。

【0011】

分散混合工程：

不織布は、前述した混合量で乾式、湿式等の各種製法で製造される。しかし、全体的に均一な不織布が得られることより、湿式法が好ましく用いられる。湿式法では、まず主体纖維とバインダー纖維を均一に水中に分散させ、その後スクリーン（異物、塊等除去）等の工程を通り、最終の纖維濃度を0.01～0.50重量%濃度に調整され、抄造される。

また、より均一な不織布を得るために、工程中で分散助剤、消泡剤、親水剤、帶電防止剤等の薬品を添加する場合もある。

【0012】

湿式で製造される不織布は、抄紙機で1枚のシートとして製造する。ただし、湿式で複数枚のシートを製造して、これを積層することもできる。複数枚のシートを積層して湿式で製造される不織布は、より均一にできる特長がある。

【0013】

抄紙工程：

本発明の支持体は、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2：1～1：1の範囲であるので、抄紙工程でそうなるように調整しなければならない。引張強度比を上記のように調整するには、傾斜金網上で抄紙するのが適している。

原料分散混合液の濃度、水流速度、傾斜金網のワイヤーの速度、傾斜の角度等を調整することにより、引張強度比を上記のように調整することが出来る。

【0014】

加熱加圧処理工程：

上記により得られる不織布を加熱加圧処理して、半透膜支持体となる。加熱加圧処理工程を下記に説明するが、本発明は下記のものに特定しない。

不織布は2本のロールに挟んで移送され、連続的に加熱加圧される。2本のロールは、一方あるいは両方を熱ロールとして、熱ロールの表面温度と、ロールの挾着力と、不織布の移送速度、すなわち、押圧時間を調節して加熱加圧する程度を制御する。熱ロールの表面温度は、好ましくは150～260℃、より好まし

くは200~240°C、ロールの挾着力は、好ましくは20~180kg/cm、より好ましくは40~150kg/cm、不織布の移送速度は、好ましくは10~100m/min、より好ましくは20~60m/minで加熱加圧される。

また、移送される不織布は、一層であっても、一種類複数層であっても、数種類複数層であっても構わない。また、一度加熱加圧加工したものと加工前の不織布を重ねて加熱加圧加工して貼り合わせてもよい。

要求される半透膜支持体の仕様により、熱ロールの表面温度とロールの挾着力と不織布の移送速度を調整する。半透膜支持体の表裏面の中心線平均粗さを15%以上大きくするには、表裏面の加工条件を変える必要がある。熱ロールの表面温度とロールの挾着力が高く、不織布の移送温度が遅い場合には、熱の入りが強くなり、逆に熱ロールの表面温度とロールの挾着力が低く、不織布の移送速度が速い場合には、熱の入りが弱くなる。

上記の条件を上手く調整することと、抄紙工程で使用する原料纖維の太さ、配合率を調整することで、表裏面の中心線平均粗さが15%以上大きい半透膜支持体を得ることができる。

【0015】

半透膜液を塗布する工程：

本発明の半透膜支持体の一面に半透膜液を塗布する工程の一例を説明する。

図1製膜工程(C)のように、支持体をドラムに沿って回転させながら、上面に半透膜液を膜状に付着させる。半透膜液はドラムの上方に配設されたホッパーに充填している。ホッパーは支持体との境界から半透膜液が漏れないように、下端を支持体の表面に接近させている。

支持体に塗布した半透膜液を硬化させるために、ドラムに沿って支持体を凝固槽に導入する。凝固槽に導入された支持体は、ドラムから離れて、凝固槽に浸漬される。

半透膜液には、例えばポリスルfonylを約16.5重量%の濃度で、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に溶解したものが使用できる。この半透膜液は水に接触すると、ポリスルfonylがゲル化して固まる性質を持つため、水を入れ

た凝固槽に浸漬してゲル化させる。その後、凝固槽を通過した支持体は洗浄槽に浸漬し、残留しているDMFを洗浄しながら凝固させる。以上のようにして、支持体の表面に20~100μmのポリスルファン層を設ける。

この工程の際に、支持体の抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が大きければ、半透膜形成時に幅方向に湾曲しやすく、上手くロール搬送出来なくなる。本発明の支持体のように、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が2:1~1:1の範囲であれば、幅方向の湾曲をロール搬送に支障をきたさない許容範囲に押さえることが出来る。

その後、半透膜の表面に活性層（スキン層）をコーティングする。活性層には用途に応じて、酢酸セルロース等のセルロース系、ポリアミド系、ポリイミド系等が使用される。活性層は、半透膜よりも薄く付着される。

一般的に、活性層をコーティングする前の段階の半透膜が精密濾過膜、限外濾過膜と言われ、活性層をコーティングした段階の半透膜がナノ濾過膜、逆浸透膜と言われる。

用途としては、造水、酪農、食品、医薬、化学、原子力工業、染色加工業等、多分野に多種用途があり、各々の半透膜の支持体として使用することができる。

【0016】

以下に実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例の物性は次のようにして求めた。また、以下の例において、%は特に断らない限り、重量%を意味する。

《坪量》JIS P 8124に準拠して測定した。

《厚さ》JIS P 8118に準拠して測定した。

《引張強度比》JIS P 8113に準拠して引張強度を測定し、引張強度の縦方向（抄紙流れ方向）と横方向（抄紙幅方向）を求めて、縦方向／横方向により算出した。

《通気度》JIS L 1096に準拠して、フラジール形試験機を用いて、通気度を測定した。

《表面粗さ》JIS B 0601に準拠して測定した。

《ポアサイズ》バブルポイント法 (ASTM F316-86, JIS K3

832)に準拠して測定した。支持体におけるポアサイズ(平均孔径)の大小は、通気度が同水準のときに、細かい孔の数が多いか否かの指標となる。

【0017】

[実施例1]

平均単纖維纖度が1.7デシテックスと3.3デシテックスで、纖維長が5mの延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)纖維60%、1.2デシテックスで5mmの未延伸PET纖維40%を、チェスト内で水中に充分分散させて、纖維濃度0.05%の水性スラリーを調整し、これを傾斜金網抄紙機に送り、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比を調整しながら纖維が立体的に集合してなる不織布を抄造した(坪量68g/m²)。

得られた不織布を、加熱金属ロールと弾性ロールの組み合わせのカレンダー装置を用いて、温度225℃、圧力60kg/cm、スピード25m/minの条件で、両面加工した。

得られた支持体の物性は、表1に示す。

【0018】

[比較例1]

実施例1と同配合で同様に水性スラリーを調整し、これを円網抄紙機で抄造した(坪量68g/m²)。

カレンダー加工も実施例1と同条件で行った。

【0019】

【0020】

[比較例2]

実施例1と同配合、同条件で、抄上げウェブA'(坪量34g/m²)を円網抄紙機抄造した。

次に3.3デシテックスで5mmの延伸PET纖維60%、1.2デシテックスで5mmの未延伸PET纖維40%を実施例1と同条件で、抄上げウェブB(坪量34g/m²)を円網抄紙機で抄造した。

抄上げウェブA'を、実施例1と同様のカレンダー装置を用いて、温度220℃、圧力100kg/cm、スピード50m/minの条件で、加工した。

次に抄上げウエブBと、上記の加工した抄上げウエブA'を重ね合わせて、
温度230℃、圧力130kg/cm、スピード40m/minの条件で、加工
した。

【0021】

【0022】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
秤量(g/m ²)	70	70	71
厚さ(μm)	96	94	87
引張強度比 縦/横	1.3	4.2	4.4
通気度 (cc/cm ² /秒)	3.4	3.1	5.0
表面粗さの差 (%)	33.4	28.6	14.7
ポアサイズ 平均値(μ)	10.1	10.3	12.1

【0023】

実施例1、比較例1～2で得られた支持体を、製膜工程で半透膜液を塗布すると、実施例1は、幅方向の湾曲もなく、形成された膜も均一で、膜特性も良好なものであった。

比較例1～2は、幅方向の湾曲が大きく、工程を上手く通らずにシワが発生し

た。

【0024】

本発明品の特徴である、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比が小さいもの実施例1（図2の（1）参照）と、従来の引張強度比が大きいもの比較例2（図2の（2）参照）との、電子顕微鏡による比較写真を図2に示す。

これを見ると、明らかに纖維の配向が異なっているのがわかる。上の写真の様に、纖維の配向が縦方向に強く並んでいると、引張強度比が大きく、半透膜液を塗布した際の幅方向の湾曲が大きくなる。逆に下の写真のように、纖維の配向がある程度ばらけた状態であると、引張強度比が小さく、半透膜液を塗布した際の幅方向の湾曲も小さくなる。なお、バインダー纖維は主体纖維間に介在し、熱変形してそれらを結合している。

【0025】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明の半透膜支持体およびその製造方法は、原紙から半透膜を製造する際の支障を解消して、1層構造で二層構造と同様の作用効果を実現しながら低コストで利用できる半透膜支持体を実現する。従来、1層構造で表裏面の表面粗さに一定の差を設けて所定の濾過抵抗を確保しようとしても、支持体の1面に半透膜液を塗布した際に支持体が幅方向に湾曲するため、その後ロール搬送により凝固・洗浄槽で処理する際に支障となり、結果として不均一な半透膜が製造される原因となっていた。本発明では、抄紙流れ方向と幅方向の引張強度比を2:1～1:1にある半透膜支持体を使用することで、上記問題を解決した。この構成の半透膜支持体は、半透膜形成時の幅方向湾曲防止性能を有しており、その少なくとも一面に半透膜液を塗布しても、その支持体を幅方向に湾曲させずロール搬送して、支障なく凝固洗浄槽で処理することができ、品質精度に優れる半透膜を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法に基づく工程図を示す。

【図2】 本発明方法と従来方法によって製造される支持体の顕微鏡写真（200倍）を示す。

【符号の説明】

- (A) …抄紙工程
- (B) …加工工程
- (C) …製膜工程
- (D) …仕上げ工程

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-289409
受付番号	50101164516
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6996
作成日	平成13年 8月30日

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】	000116404
【住所又は居所】	徳島県徳島市東大工町3丁目16番地
【氏名又は名称】	阿波製紙株式会社

【補正をする者】

【識別番号】	000003964
【住所又は居所】	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
【氏名又は名称】	日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】	100074354
【住所又は居所】	徳島県徳島市金沢1丁目5番9号
【氏名又は名称】	豊栖 康弘

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000116404]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 徳島県徳島市東大工町3丁目16番地
氏 名 阿波製紙株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
氏 名 日東電工株式会社